

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-197192

(43)Date of publication of application : 06.08.1993

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/087
G03G 15/20
G03G 15/20

(21)Application number : 04-242078 (71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 10.09.1992 (72)Inventor : TANIGAWA HIROHIDE
JINBO MASASHI
KAWAKAMI HIROAKI
FUJIWARA MASAJI
KONUMA TSUTOMU

(30)Priority

Priority number : 03231646 Priority date : 11.09.1991 Priority country : JP

(54) TONER FOR ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPMENT AND HEAT-FIXING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the fixing property and offset resistance at a low temperature by containing a hydrocarbon wax having specific endothermic and exothermic peaks in the temperature-heat flow characteristics measured by a differential scanning calorimeter.

CONSTITUTION: A toner for electrostatic charge image development containing at least binding resin and hydrocarbon wax has the rise temperature of 80° C or above at the endothermic peak, the endothermic onset temperature of 105° C or below, and the endothermic peak temperature of 100-120° C regarding the endothermic peak at the time of a temperature rise in the temperature-heat flow curve measured by a differential scanning calorimeter. Regarding the exothermic peak at the time of a temperature descent, it has the exothermic peak temperature of 62-75° C and the exothermic peak intensity ratio of 5×10^{-3} or above. At least one endothermic peak exists in the region of the endothermic onset temperature of 50-110° C and the temperature of 70-130° C, and the maximum exothermic peak at the time of temperature descent exists in the peak temperature $\pm 9^\circ$ C of this endothermic peak.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.10.1996

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2899181

[Date of registration] 12.03.1999

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-197192

(43)公開日 平成5年(1993)8月6日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 3 G 9/08
9/087
15/20

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

1 0 1

G 0 3 G 9/ 08 3 6 5
3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数4(全 26 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-242078

(22)出願日 平成4年(1992)9月10日

(31)優先権主張番号 特願平3-231646

(32)優先日 平3(1991)9月11日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000001007

キャノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 谷川 博英

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(72)発明者 神保 正志

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(72)発明者 川上 宏明

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 丸島 儀一

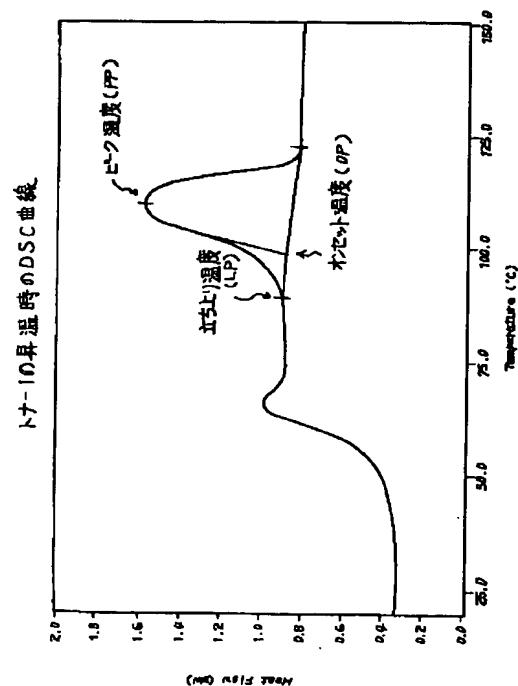
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及び加熱定着方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、低温時の定着性、耐オフセット性に優れているトナー及び該トナーを使用する加熱定着方法を提供することを目的とする。

【構成】 本発明は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、特定な吸熱ピーク及び発熱ピークを有するトナー及び該トナーを使用する加熱定着法に関する。更に、本発明は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、特定な吸熱ピーク及び発熱ピークを有する炭化水素系ワックスを含有するトナー及び該トナーを使用する加熱定着方法に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂及び炭化水素系ワックスを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナーが下記特性

示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピークに関し、吸熱ピークにおける立ち上がり温度が80℃以上であり、吸熱におけるオンセット温度が105℃以下であり、吸熱ピーク温度が100～120℃の範囲にあり、

降温時の発熱ピークに関し、発熱ピーク温度が62～75℃の範囲にあり、発熱ピーク強度比が 5×10^{-3} 以上である、

を満足することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 少なくとも結着樹脂及び炭化水素系ワックスを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該炭化水素系ワックスが下記特性

示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク及び降温時の発熱ピークに関し、吸熱のオンセット温度が50～110℃の範囲にあり、温度70～130℃の領域に少なくとも1つの吸熱ピーク P_1 があり、該吸熱ピーク P_1 のピーク温度 $\pm 9^\circ\text{C}$ の範囲内に降温時の最大発熱ピークがある、

を満足することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、

昇温時の吸熱ピークに関し、吸熱ピークにおける立ち上がり温度が80℃以上であり、吸熱におけるオンセット温度が105℃以下であり、吸熱ピーク温度が100～120℃の範囲にあり、

降温時の発熱ピークに関し、発熱ピーク温度が62～75℃の範囲にあり、発熱ピークの強度比が 5×10^{-3} 以上である、

特性を満足する静電荷像現像用トナーで形成されたトナー像を転写材に接触加熱定着手段により定着することを特徴とする加熱定着方法。

【請求項4】 示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク及び降温時の発熱ピークに関し、吸熱のオンセット温度が50～110℃の範囲にあり、温度70～130℃の領域に少なくとも1つの吸熱ピーク P_1 があり、該吸熱ピーク P_1 のピーク温度 $\pm 9^\circ\text{C}$ の範囲内に降温時の最大発熱ピークがある、特性を満足する炭化水素系ワックス及び結着樹脂を含有する静電荷像現像用トナーで形成されたトナー像を転写材に接触加熱定着手段により定着することを特徴とする加熱定着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法に用いられる熱定着に適した、静電荷像現像用トナー及び該トナーを加熱により定着する加熱定

着方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものであり、そして感光体上に転写せずに残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】 近年このような複写装置は、単なる一般にいうオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機というだけでなく、コンピュータの出力としてのプリンターあるいは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われ始めた。

【0004】 そのため、より小型、より軽量そしてより高速、より高信頼性が厳しく迫られてきており、機械は種々な点でよりシンプルな要素で構成されるようになってきている。その結果、トナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できなければよりすぐれた機械が成り立たなくなっている。

【0005】 例えばトナー像を紙などのシートに定着する工程に関して種々の方法や装置が開発されている。例えば、熱ローラーによる圧着加熱方式や、フィルムを介して加熱体と加圧部材により密着させる加熱定着方法がある。

【0006】 加熱ローラーやフィルムを介した加熱方式はトナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラー或いはフィルムの表面に被定着シートのトナー像面を接触させながら通過せしめることにより定着を行なうものである。この方法は熱ローラーやフィルムの表面と被定着シートのトナー像とが接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができ、電子写真複写機において非常に有効である。しかしながら上記方法では、熱ローラーやフィルム表面とトナー像とが熔融状態で接触するためにトナー像の一部が定着ローラーやフィルム表面に付着、転移し、次の被定着シートにこれが再転移して所謂オフセット現象を生じ、被定着シートを汚すことがある。熱定着ローラーやフィルム表面に対してトナーが付着しないようにすることが加熱定着方式の必須条件の1つとされている。

【0007】 従来、定着ローラー表面にトナーを付着させない目的で、例えばローラー表面をトナーに対して離型性の優れた材料、シリコンゴムや弗素系樹脂などで形成し、さらにその表面にオフセット防止及びローラー表面の疲労を防止するためにシリコンオイルの如き離

型性の良い液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要なため、定着装置が複雑になること等の問題点を有している。

【0008】これは小型化、軽量化と逆方向であり、しかもシリコンオイルなどが熱により蒸発し、機内を汚染する場合がある。そこでシリコンオイルの供給装置などを用いなく、かわりにトナー中から加熱時にオフセット防止液体を供給しようという考えから、トナー中に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなどの離型剤を添加する方法が提案されている。十分な効果を出すために多量にこのような添加剤を加えると、感光体へのフィルミングやキャリアやスリーブなどのトナー担持体の表面を汚染し、画像が劣化し実用上問題となる。そこで画像を劣化させない程度に少量の離型剤をトナー中に添加し、若干の離型性オイルの供給もしくはオフセットしたトナーを巻きとり式の例えばウェブの如き部材を用いた装置でクリーニングする装置を併用することが行われている。

【0009】しかし最近の小型化、軽量化、高信頼性の要求を考慮するとこれらの補助的な装置すら除去することが必要であり好ましい。従ってトナーの定着、オフセットなどのさらなる性能向上がなければ対応しきれず、それはトナーのバインダー樹脂、離型剤等のさらなる改良がなければ実現することが困難である。

【0010】トナー中に離型剤としてワックスを含有させることは知られている。例えば、特開昭52-3304号公報、特開昭52-3305号公報特開昭57-52574号公報等に技術が開示されている。

【0011】また、特開平3-50559号公報、特開平2-79860号公報、特開平1-109359号公報、特開昭62-14166号公報、特開昭61-273554号公報、61-94062号公報、特開昭61-138259号公報、特開昭60-252361号公報、特開昭60-252360号公報、特開昭60-217366号公報などにワックス類を含有させる技術が開示されている。

【0012】ワックス類は、トナーの低温時や高温時の耐オフセット性の向上や、低温時の定着性の向上のために用いられている。しかしながら、これらの性能を向上させる反面、耐ブロッキング性を悪化させたり、複写機等の昇温などによって熱にさらされると現像性が悪化したり、また長期放置時にワックスがブルーミングして現像性が悪化したりする。

【0013】従来のトナーでは、これらの面のすべてを満足するものは無く、何らかの問題点が生じていた。例えば、高温オフセットや現像性は優れているが低温定着性が今一步であったり、低温オフセットや低温定着性には優れているが、耐ブロッキング性にやや劣り、機内昇

温で現像性が低下するなどの弊害があったり、低温時と高温時の耐オフセット性が両立できなかったりしていた。

【0014】また、低分子量ポリプロピレン（例えば、三洋化成工業（株）製のビスコール550P、660P、等）を含有するトナーが市販されているが、さらに低温オフセット性の向上及び定着性の向上したトナーが待望されている。

【0015】

10 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のごとき問題点を解決したトナー及び該トナーの加熱定着方法を提供することにある。

【0016】すなわち、本発明の目的は、低温時の定着性、耐オフセット性に優れたトナー及び該トナーの加熱定着方法を提供することにある。

【0017】また、本発明の目的は、高温時の耐オフセット性に優れたトナー及び該トナーの加熱定着方法を提供することにある。

20 【0018】更に、本発明の目的は、耐ブロッキング性に優れ、長期間放置しても現像性が劣化しないトナー及び該トナーの加熱定着方法を提供することにある。

【0019】本発明の他の目的は、機械本体の昇温に対する耐久性に優れたトナー及び該トナーの加熱定着方法を提供することにある。

【0020】本発明の主たる目的は、上記の目的を矛盾することなく合い成り立たせるトナー及び該トナーの加熱定着方法を提供することにある。

【0021】

30 【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、少なくとも結着樹脂及び炭化水素系ワックスを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該トナーが下記特性、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピークに関し、吸熱ピークにおける立ち上がり温度が80℃以上であり、吸熱におけるオンセット温度が105℃以下であり、吸熱ピーク温度が100～120℃の範囲にあり、降温時の発熱ピークに関し、発熱ピーク温度が62～75℃の範囲にあり、発熱ピーク強度比が 5×10^{-3} 以上である、を満足することを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

40 【0022】更に、本発明は、少なくとも結着樹脂及び炭化水素系ワックスを含有する静電荷像現像用トナーにおいて、該炭化水素系ワックスが下記特性、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク及び降温時の発熱ピークに関し、吸熱のオンセット温度が50～110℃の範囲にあり、温度70～130℃の領域に少なくとも1つの吸熱ピーク P_1 があり、該吸熱ピーク P_1 のピーク温度 $\pm 9^\circ\text{C}$ の範囲内に降温時の最大発熱ピークがある、を満足することを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

50 【0023】更に、本発明は、示差走査熱量計による測

定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピークに関し、吸熱ピークにおける立ち上がり温度が80℃以上であり、吸熱におけるオンセット温度が105℃以下であり、吸熱ピーク温度が100～120℃の範囲にあり、降温時の発熱ピークに関し、発熱ピーク温度が62～75℃の範囲にあり、発熱ピーク強度比が 5×10^{-3} 以上である特性を満足する静電荷像現像用トナーで形成されたトナー像を転写材に接触加熱定着手段により定着することを特徴とする加熱定着方法に関する。

【0024】更に、本発明は、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク及び降温時の発熱ピークに関し、吸熱のオンセット温度が50～110℃の範囲にあり、温度70～130℃の領域に少なくとも1つの吸熱ピーク P_1 があり、該吸熱ピーク P_1 のピーク温度 $\pm 9^\circ\text{C}$ の範囲内に降温時の最大発熱ピークがある、特性を満足する炭化水素系ワックス及び結着樹脂を含有する静電荷像現像用トナーで形成されたトナー像を転写材に接触加熱定着手段により定着することを特徴とする加熱定着方法に関する。

【0025】更に本発明に関し詳しく説明する。

【0026】トナーを、示差走査熱量計により測定したデータを解析することにより熱とトナーの間の挙動を知見することができる。すなわち、該データにより、トナーへの熱のやり取りとトナーの状態の変化を知ることができる。例えば、オフセット現象を防止できるかといったことや、保存時や実際に使用時の熱の影響、例えば耐ブロッキング性はどうか、昇温による現像性への影響はどの程度かを知ることができる。

【0027】昇温時には、トナーに熱を与えた時の状態の変化を見ることができ、ワックス成分の転移、溶解、溶解に伴う吸熱ピークが観測される。本発明は、吸熱ピークの立ち上がりが80℃以上であることを特徴とし、耐ブロッキング性に優れている。一方、80℃未満であるものは、比較的低温からトナーが長時間レンジでの塑性変化をしはじめ、保存性に劣ったり、昇温に対して現像性の劣化を生じやすい。更に、吸熱のオンセット温度が105℃以下（好ましくは、90～102℃の範囲）であることを特徴とし、これにより、低温定着性に優れている。一方105℃を超える場合には、短時間レンジでの塑性変化の温度が高くなり、耐低温オフセットや定着性が劣るようになる。

【0028】また、吸熱ピーク温度が100～120℃（好ましくは、102～115℃）の範囲にあることを特徴とし、これにより、良好な定着性と、耐高温オフセット性が得られる。一方、100℃未満では、高温にならないうちに結着樹脂中にワックス成分が溶解してしまい、高温時に十分な耐オフセット性を得ることが困難である。一方、120℃を超える場合には、十分な定着性が得られにくい。

【0029】すなわち、熱定着に用いられるトナー用結

着樹脂は、およそ100℃付近から定着可能な粘弾性領域に入るので、この温度領域でワックス成分が融解することは、樹脂への可塑効果を増大し、定着性を向上させ、更に離型効果を十分に発揮することができ、耐オフセット性を向上させることができる。したがって、定着ローラやフィルムに巻きつく事もなく、分離爪に頼る事もないので爪跡などもつきにくく、加圧ローラを汚す事もなく、加圧ローラへの巻きつきも発生しない。上記の条件が満たされていれば、他の領域にもピークが存在しても構わない。

【0030】降温時には、トナーの常温下での状態や冷却時の状態の変化を見ることができ、ワックス成分の転移、凝固、結晶化に伴う発熱ピークが観測される。本発明は、発熱ピーク温度が62～75℃（好ましくは65～72℃）の範囲内にあることを特徴とし、これにより、良好な定着性と耐ブロッキング性を示す。一方、75℃を超える場合には、ワックスの熔融状態にある温度範囲が狭くなり定着性に劣るようになる。62℃未満の場合には、ブロッキング、融着などを生じやすく、また、結着樹脂へ可塑効果が低温時まで持続し、排紙部で画像部に爪跡がついたり排紙トレイ上で転写材の接着が生じることがある。

【0031】ピーク強度比が 10×10^{-3} 以上（好ましくは 12×10^{-3} 以上）であり、特に好ましくは 15×10^{-3} 以上）であることを特徴とする。ピーク強度比が大きい方が、ワックス成分が高密度であったり、結晶化度が高く硬度が高くなり、ブロッキングも生じにくく、また、摩擦帯電性に優れている。 10×10^{-3} 未満の場合には、耐ブロッキング性が悪化したり、現像性に影響が出たりし、特に昇温時の現像性の劣化が見られるようになり、特にピーク温度が低くなった時に現われやすい。また、感光体上への融着も発生しやすくなる。

【0032】本発明におけるDSC測定では、トナーの熱のやり取りを測定しその挙動を観測するので、測定原理から、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定する必要がある。例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。

【0033】測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温させ前履歴を取った後、温度速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、温度0～200℃の範囲で降温、昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。各温度の定義は次のように定める。

【0034】トナーにおける吸熱ピーク（プラスの方向を吸熱とする）

トナーにおけるピークの立ち上がり温度（LP）：ベースラインより明らかにピーク曲線が離れたと認められる温度。すなわち、ピーク曲線の微分値が正で、微分値の増加が大きくなり始める温度あるいは微分値が負から正になる温度をいう。（図1及び図3乃至図6に具体的

な例を示す。)

トナーにおける吸熱のオンセット温度(OP):ピーク曲線の微分値が最大となる点において曲線の接線を引き接線とベースラインとの交点の温度(図1に具体的な例を示す。)。ワックスを含有するトナーにおいては、温度70℃以上にピークを有する吸熱ピークを対象とするトナーにおける吸熱ピークの温度(PP):ピークトップの温度(120℃以下の領域での最大のピーク。)

【0035】トナーにおける発熱ピーク(マイナスの方向を発熱とする)

トナーにおける発熱ピークの温度:最大のピークのピークトップの温度

トナーにおける発熱ピーク強度比:上記のピークのピークトップ前後の曲線の微分値が極大及び極小となる点においてそれぞれ曲線の接線を引き各接線とベースライン交点の温度差を ΔT とし、単位重量あたりのベースラインからピークトップまでの高さを ΔH (測定されたピークの高さを測定試料の重量で割った値 mW/mg)とした時の $\Delta H/\Delta T$ (図2及び図7乃至図10に ΔH 、 ΔT の具体的な例を示す)。すなわち、この値が大きいとは、ピークがシャープであることを示している。

【0036】本発明に用いられる炭化水素系ワックスは、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラ触媒で重合した低分子量のアルキレンポリマー、高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー、一酸化炭素及び水素からなる合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分を水素添加して得られる合成炭化水素などから、特定の成分を抽出分別した炭化水素ワックスが用いられる。プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留を利用した分別結晶方式により炭化水素ワックスの分別が行われる。すなわちこれらの方法で、低分子量分を除去したもの、低分子量分を抽出したものや、更にこれらから低分子量分を除去したものなどである。

【0037】母体としての炭化水素は、金属酸化物系触媒(多くは2種以上の多元系)を使用した、一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの、例えばジントール法、ヒドロコール法(流動触媒床を使用)、あるいはワックス状炭化水素が多く得られるアーゲ法(固定触媒床を使用)により得られる炭素数が数百ぐらいまでの炭化水素(最終的には、水素添加し目的物とする)や、エチレンなどのアルキレンをチーグラ触媒により重合した炭化水素が、分岐が少なく小さく、飽和の長鎖直鎖状炭化水素であるので好ましい。特に、アルキレンの重合によらない方法により合成された炭化水素ワックスがその構造や分別しやすい分子量分布であることから好ましいものである。また、分子量分布で好ましい範囲は、数平均分子量(Mn)が550~1200、好ましくは600~1000、重量平均分子量(Mw)が800~

3600、好ましくは900~3000、 Mw/Mn が3以下、好ましくは2.5以下、特に好ましくは、2.0以下である。また、分子量700~2400(好ましくは分子量750~2000、特に好ましくは分子量800~1600)の領域にピークが存在することである。このような分子量分布を持たせることにより、トナーに好ましい熱特性を持たせることができる。すなわち、上記範囲より分子量が小さくなると熱的影響を過度に受けやすく、耐ブロッキング性、現像性に劣るようになり、上記範囲より分子量が大きくなると、外部からの熱を効果的に利用できず、優れた定着性、耐オフセット性を得ることができない。

【0038】その他の物性としては、25℃での密度が0.95(g/cm^3)以上、針入度が1.5($10^{-1}mm$)以下、好ましくは1.0($10^{-1}mm$)以下である。これらの範囲をはずれると、低温時に変化しやすく保存性、現像性に劣りやすくなってくる。

【0039】また、140℃における熔融粘度が、100cP以下、好ましくは50cP以下、特に好ましくは20cP以下である。熔融粘度が100cPを超えると、可塑性、離型性に劣るようになり、優れた定着性、耐オフセット性に影響を及ぼすようになる。また、軟化点が130℃以下であることが好ましく、特に好ましくは120℃以下である。軟化点が130℃を超えると、離型性が特に有効に働く温度が高くなり、優れた耐オフセット性に影響を及ぼすようになる。

【0040】更に酸価が2.0mg KOH/g未満、好ましくは1.0mg KOH/g未満である。この範囲を超えると、トナーを構成する成分の1つである結着樹脂との界面接着力が大きく、熔融時の相分離が不十分になりやすく、そのため良好な離型性が得られにくく、高温時の耐オフセット性が良好でなく、また、トナーの摩擦帯電特性に悪影響を与え、現像性、耐久性に問題が出ることもある。

【0041】これら炭化水素系ワックスの含有量は、結着樹脂100重量部に対し20重量部以内で用いられ、0.5~10重量部で用いるのが効果的である。

【0042】本発明において炭化水素系ワックスの分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により次の条件で測定される。

【0043】(GPC測定条件)装置:GPC-150C(ウォーターズ社)

カラム:GMH-HT30cm2連(東ソー社製)

温度:135℃

溶媒:ο-ジクロロベンゼン(0.1%アイオノール添加)

流速:1.0ml/min

試料:0.15%の試料を0.4ml注入

【0044】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した

10

20

30

40

50

分子量校正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink 粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0045】本発明におけるワックス類の針入度は、JIS K-2207 に準拠し測定される値である。具体的には、直径約 1 mm で頂角 9° の円錐形先端を持つ針を一定荷重で貫入させた時の貫入深さを 0.1 mm の単位で表した数値である。本発明中での試験条件は試料温度が 25℃、加重 100 g、貫入時間 5 秒である。

【0046】また、熔融粘度は、ブルックフィールド型粘度計を用いて測定される値であり、条件は、測定温度 140℃、ずり速度 1.32 rpm、試料 10 ml である。

【0047】酸価は、試料 1 g 中に含まれる酸基を中和するために必要な水酸化カリウムの mg 数であり、JIS K5902 に準ずる。密度は 25℃ で JIS K6760、軟化点は JIS K2207 に準じて測定される値である。

【0048】また、本発明は、前述の如く、次のような静電荷現像用トナーによっても達成される。少なくとも結着樹脂及び炭化水素系ワックスを含有する静電荷現像用トナーにおいて、該炭化水素系ワックスが下記特性、示差走査熱量計により測定される DSC 曲線において、昇温時の吸熱ピークで、吸熱のオンセット温度が 50～110℃ の範囲内にあり、70～130℃ の範囲内に少なくともひとつの吸熱ピーク P₁ が存在し、該吸熱ピーク P₁ のピーク温度 ± 9℃ の範囲内に降温時の最大発熱ピークが存在する、を満足することを特徴とする静電荷現像用トナーに関する。

【0049】昇温時には、ワックスに熱を与えた時の変化を見ることができワックスの転移、融解に伴う吸熱ピークが観測される。吸熱のオンセット温度が 50～110℃ (好ましくは、50～90℃、さらに好ましくは 60～90℃) の範囲内に存在することにより現像性、耐ブロッキング性、低温定着性を満足することができる。ピークのオンセット温度が、50℃未満の場合は、ワックスの変化温度が低過ぎ、耐ブロッキング性が劣ったり、昇温時の現像性に劣るトナーになり、110℃を越える場合には、ワックスの変化温度が高過ぎ、十分な定着性が得られなくなる。70～130℃の範囲内に、好ましくは 70～120℃、より好ましくは 95～120℃の範囲に、特に好ましくは 97～115℃の範囲内に、吸熱ピークが存在することにより、良好な定着性、耐オフセット性を満足できる。90℃未満のみにピーク温度が存在する場合には、ワックスの融解温度が低過ぎ、十分な耐高温オフセット性が得られず、130℃を越える領域のみにピーク温度が存在する場合は、ワックスの融解温度が高過ぎ十分な耐低温オフセット性、低温定着性が得られない。すなわちこの領域に、ピーク温度が存在することで、耐オフセット性と定着性のバランスを取りやす

くなる。ここで、90℃未満のピークが最大のピークとなると、この領域のみにピークがある場合と同様な挙動を示すので、この領域のピークが存在しても良いが、その場合は、70～130℃の領域のピークより小さい必要がある。

【0050】降温時には、ワックスの冷却時の変化や常温時の状態を見ることができ、ワックスの凝固、結晶化、転移に伴う発熱ピークが観測される。降温時の発熱ピークで、最大の発熱ピークは、ワックスの凝固、結晶化に伴う発熱ピークである。この発熱ピーク温度と近い温度に昇温時の融解に伴う吸熱ピーク存在することは、ワックスの構造、分子量分布などワックスがより均質であることを示しており、その差が 9℃以内であることが良く、好ましくは、7℃以内であり、特に好ましくは、5℃以内である。すなわち、この差を小さくすることで、ワックスをシャープメルト、つまり、低温時には硬く、融解時の溶融が早く、熔融粘度の低下が大きく起こることで、現像性、耐ブロッキング性、定着性、耐オフセット性をバランス良く立たせることができる。最大発熱ピークは温度 85～115℃ (好ましくは 90～110℃) の領域にあることが良い。

【0051】ワックスの DSC 測定は、前述のトナーの場合に準じ、各温度の定義は次のように定める。

【0052】ワックスの吸熱ピーク：

ワックスの吸熱のオンセット温度：曲線の微分値が極大となる温度の最低の温度。したがって、トナーの場合の吸熱のオンセット温度と定義が異なる。

ワックスの吸熱ピークの温度：ピークトップの温度

ワックスの発熱ピーク：

ワックスの発熱ピークの温度：最大のピークのピークトップの温度

【0053】これら炭化水素系ワックスの含有量は、結着樹脂 100 重量部に対し 20 重量部以内で用いられ、0.5～10 重量部で用いるのが効果的であり、悪影響を与えない限り他のワックス類と併用しても構わない。

【0054】本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、下記の結着樹脂の使用が可能である。

【0055】例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレンおよびその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニ

ル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。好ましい結着物質としては、スチレン系共重合体もしくはポリエステル樹脂がある。

【0056】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルなどのような二重結合を有するジカルボン酸およびその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルなどのようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンなどのようなエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンなどのようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのようなビニルエーテル類；等のビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0057】スチレン系重合体またはスチレン系共重合体は架橋されていても良く、またそれらの混合樹脂でも良い。

【0058】結着樹脂の架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いてもよい、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどのような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタジオールジメタクリレートなどのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなどのジビニル化合物；および3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

【0059】本発明のトナーは、荷電制御剤を含有しても良い。

【0060】トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0061】例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ヒドロキシ

カルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類などがある。

【0062】トナーを正荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0063】ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物、トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料、(レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など)高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシドなどのジオルガノスズオキシド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオルガノスズボレート類；これらを単独で或いは2種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、四級アンモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

【0064】本発明のトナーに於いては、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上の為、シリカ微粉末を添加することが好ましい。

【0065】本発明に用いられるシリカ微粉末は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上(特に $50\sim400\text{ m}^2/\text{g}$)の範囲内のものが良好な結果を与える。トナー100重量部に対してシリカ微粉体0.01~8重量部、好ましくは0.1~5重量部使用するのが良い。

【0066】又、本発明に用いられるシリカ微粉末は、必要に応じ、疎水化、帯電性コントロール、などの目的でシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物等の処理剤で、あるいは種々の処理剤で併用して処理されていることも好ましい。

【0067】他の添加剤としては、例えばテフロン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリ弗化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末、中でもポリ弗化ビニリデンが好ましい。あるいは酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。あるいは例えば酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末等の流動性付与剤、中でも特に疎水性のものが好ましい。ケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化アンチモン粉末、酸化スズ粉末等の導電性付与剤、また逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量

10

20

30

40

50

用いることもできる。

【0068】さらに本発明のトナーは、二成分系現像剤として用いる場合には、キャリア粉と混合して用いられる。この場合には、トナーとキャリア粉との混合比はトナー濃度として0.1～50重量%、好ましくは0.5～10重量%、更に好ましくは3～10重量%が好ましい。

【0069】本発明に使用しうるキャリアとしては、公知のものが使用可能であり、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉の如き磁性を有する粉体、ガラスビーズ等及びこれらの表面をフッ素系樹脂、ビニル系樹脂あるいはシリコン系樹脂等で処理したものなどが挙げられる。

【0070】さらに本発明のトナーは更に磁性材料を含ませ磁性トナーとしても使用しうる。この場合、磁性材料は着色剤の役割をかねることもできる。本発明において、磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物等が挙げられる。

【0071】これらの強磁性体は平均粒子が $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは0.1～0.5 μm 程度のものが好ましい。トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し約20～200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し40～150重量部が良い。

【0072】また、

【0073】

【外1】

10 K \ddot{O} e

印加での磁気特性が抗磁力比(Hc)

【0074】

【外2】

20～300 \ddot{O} e

飽和磁化(σ_s)50～200 emu/g、残留磁化(σ_r)2～20 emu/gのものが好ましい。

【0075】本発明のトナーに使用し得る着色剤としては、任意の適当な顔料又は染料があげられる。トナーの着色剤としては、例えば顔料としてカーボンブラック、アリニブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等がある。これらは定着画像の光学濃度を維持するのに必要十分な量が用いられ、樹脂100重量部に対し0.1～20重量部、好ましくは0.2～10重量部の添加量が良い。また同様の目的で、更に染料が

料、キサンテン系染料、メチン系染料等があり樹脂100重量部に対し、0.1～20重量部、好ましくは0.3～10重量部の添加量が良い。

【0076】本発明に係る静電荷像現像用トナーを作製するには結着樹脂、ワックス、金属塩ないしは金属錯体、着色剤としての顔料、又は染料、磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤等を、ヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練して樹脂類を互いに相溶せしめた中に金属化合物、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び分級を行って本発明に係るところのトナーを得ることが出来る。

【0077】さらに必要に応じ所望の添加剤をヘンシェルミキサー等の混合機により充分混合し、本発明に係る静電荷像現像用トナーを得ることができる。

【0078】本発明のトナーは、接触加熱定着手段により、普通紙またはオーバーヘッドプロジェクター(OHP)用透明シートのごとき転写材へ加熱定着される。

【0079】接触加熱定着手段としては、加熱加圧ロール定着装置、または、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、かつフィルムを介して該転写材を該加熱体に密着させる加圧部材とにより、トナーを加熱定着する定着手段が挙げられる。

【0080】該定着手段の一例を図15に示す。

【0081】図15に示す定着装置において加熱体は、従来の熱ロールに比べてその熱容量が小さく、線状の加熱部を有するもので、加熱部の最高温度は100～300℃であることが好ましい。

【0082】加熱体と加圧部材の間に位置するフィルムは、厚さ1～100 μm の耐熱性のシートであることが好ましく、これら耐熱性シートとしては、耐熱性の高い、ポリエステル、PET(ポリエチレンテレフタレート)、PFA(テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、ポリイミド、ポリアミドのごときポリマーシート、アルミニウムのごとき金属シート及び、金属シートとポリマーシートから構成されたラミネートシートが用いられる。

【0083】より好ましいフィルムの構成としては、これら耐熱性シートが離型層及び/または低抵抗層を有していることである。

【0084】図15を参照しながら、定着装置の一具体例を説明する。

【0085】10は、装置に固定支持された低熱容量線状加熱体であって、一例として厚み1.0mm、巾10mm、長手長240mmのアルミ基板9に抵抗材料1を巾1.0mmに塗工したもので長手方向両端より通電される。通電はDC100Vの周期20msecのパルス状波形で検温素子11によりコントロールされた所望

の温度、エネルギー放出量に応じたパルスとそのパルス巾を変化させて与える。略パルス巾は0.5 msec ~ 5 msec となる。この様にエネルギー及び温度を制御された加熱体10に当接して、図中矢印方向に定着フィルム2は移動する。

【0086】この定着フィルムの一例として厚み20 μmの耐熱フィルム（例えばポリイミド、ポリエーテルイミド、PESまたはPFAに少なくとも画像当接面側にPTFE、PAFのごときフッ素樹脂）に導電材を添加した離型層を10 μmコートしたエンドレスフィルムである。一般的には総厚は100 μm未満より好ましくは40 μm未満が良い。フィルム駆動は駆動ローラー3と従動ローラー4による駆動とテンションにより矢印方向にシワなく移動する。

【0087】5は、シリコンゴムのごとき離型性の良いゴム弾性層を有する加圧ローラーで、総圧4~20 Kgでフィルムを介して加熱体を加圧し、フィルムと圧接回転する。転写材6上の未定着トナー7は、入口ガイド8により定着部に導かれ上述の加熱により定着像を得るものである。

【0088】以上は、エンドレスベルトで説明したが、シート送り出し軸、及び巻き取り軸を使用し、定着フィルムは有端のフィルムであっても良い。

【0089】画像形成装置としては複写機、プリンター、ファクシミリのごときトナーを用いて画像を形成する装置の定着装置に適応するものである。

【0090】

【実施例】以下具体的実施例によって、本発明を説明する。

【0091】最初に、本発明に用いられる炭化水素系ワックスについて述べる。

【0092】アーク法により合成された炭化水素系ワックスF（比較例）とし、これからワックスA（本発明）、ワックスB（本発明）及びワックスC（本発明）を分別結晶化により得た。アーク法により合成された炭化水素を酸化処理し、ワックスG（比較例）を得た。ワックスA（本発明）の昇温時のDSC曲線を図11に示し、降温時のDSC曲線を図12に示し、ワックスF（比較例）の昇温時のDSC曲線を図13に示し、降温時のDSC曲線を図13に示す。

【0093】チーグラー触媒を用いて、エチレンを低圧重合し、比較的分子量のワックスH（比較例）を得、分別結晶化により低分子量成分をある程度除去したワックスD（本発明）を得た。同様の重合によるワックスHよりは高分子量のワックスI（比較例）を得、分別結晶化により低分子量成分を抽出してワックスE（本発明）を得た。これらの物性を第1表、第2表及び第3表に記す。

【0094】実施例1

スチレン-ブチルアクリレート共重合体（共重合重量比

=80:20; 数平均分子量約10000) 100重量部

磁性酸化鉄（平均粒径0.25 μ; 10Kエルステッド下で飽和磁化80emu/g, 残留磁化10emu/g, 抗磁力120エルステッド） 80重量部

ニグロシン 2重量部

ワックスA 4重量部

【0095】上記材料を予備混合した後、130℃に設定した2軸混練押し出し機によって熔融混練を行った。混練物を冷却後、粗粉碎し、ジェット気流を用いた粉碎機によって微粉碎し、更に風力分級機を用いて分級し、重量平均粒径8 μmのトナー1を得た。このトナー100重量部と、正帯電疎水性コロイダルシリカ微粉末0.6重量部とを混合（外添）してトナー粒子表面にコロイダルシリカ微粉末を有するトナーを現像剤とした。このトナー1のDSC測定結果を第4表に記し、トナー1の昇温時のDSC曲線を図1に、降温時のDSC曲線を図2に記す。

【0096】実施例2乃至5

ワックスB乃至Eを使用することを除いて、実施例1と同様にトナー2乃至5を調製した。各トナーのDSC測定結果を第4表に示す。

【0097】比較例1~4

ワックスF乃至Iを使用することを除いて、実施例1と同様にトナー6乃至9を調製した。これらのトナーのDSC測定結果を第4表に示す。

【0098】比較例5

ワックスを使用しないことを除いて、実施例1と同様にトナー10を調製した。トナー10のDSC測定結果を第4表に示す。この吸熱ピークは、結着樹脂に由来するものであり、他のトナーにもみられるものである。

【0099】比較例6

三洋化成工業（株）製の低分子量ポリプロピレンワックス（ビスコール550P）を使用することを除いて、実施例1と同様にトナー14を調製した。トナー14の定着性を第4表に示す。

【0100】定着及びオフセット試験

市販の電子写真複写機NP-1215（キヤノン社製）により未定着画像を得、上ローラーとしてテフロンコート、下ローラーとしてシリコンゴムを用いた温度可変の熱ローラー外部定着機を用いて、未定着トナー像の定着及びオフセット試験を行った。ニップ4.0mm、線圧0.4Kg/cm、プロセススピード45mm/secとして100~230℃の温度範囲で5℃おきに温調し行った。低温オフセット、及び定着性の試験には、80g/m²紙を用いた。高温オフセットの試験には、52g/m²紙を用いて評価した。定着性は、定着画像を50g/cm²の荷重をかけシルボン紙（lenz cleaning paper “das per (R)” (Ozu Paper Co. Ltd)）で擦り、擦り

前後の濃度低下率が10%未満になる温度を定着開始点とした。オフセットは、目視でオフセットのでなくなる温度を低温オフセットフリー始点とし、温度を上げ、オフセットのでない最高温度を高温オフセットフリー終点とした。試験結果を第5表にまとめる。第5表には、定着開始温度、150℃における濃度低下率、低温オフセットフリー始点、高温オフセットフリー終点、非オフセット領域を記載する。

【0101】ブロッッキング試験

約20gの現像剤を100ccポリコップに入れ、50℃で3日放置した後、目視で評価した。この結果を第5表に記す。

優：凝集物は見られない。

* 良：凝集物が見られるが容易に崩れる。

可：凝集物が見られるが振れば崩れる。

不可：凝集物をつかむ事ができ容易に崩れない。

【0102】（現像性試験）約100gの現像剤を500ccのポリエチレン製コップに入れ、45℃で3日放置した後、市販の電子写真複写機FC-511（キャノン社製）により、現像性を評価した。その試験の結果（画像濃度、かぶり）を第6表に記す。この試験により、機械昇温に対する耐久性及び長期放置による安全性を見るシュミレーションとすることができる。

【0103】

【表1】

第1表 *
ワックスのDSC特性

ワックス	昇 温 時		降 温 時	
	オンセット温度 (℃)	吸熱ピーク温度 (℃)	最大発熱ピーク温度 (℃)	温度差 (℃)
A	66	<u>105</u> 、112	104	¹ (105 - 104)
B	68	<u>107</u> 、113	106	¹ (107 - 106)
C	62	104、 <u>112</u>	105	¹ (105 - 104)
D	61	104、 <u>116</u>	106	² (106 - 104)
E	86	117	111	⁶ (117 - 111)
(比較例) F	65	<u>81</u> 、106	95	¹¹ (106 - 95)
(比較例) G	67	<u>83</u> 、104	96	¹¹ (110 - 96)
(比較例) H	40	<u>103</u> 、116	105	² (105 - 103)
(比較例) I	114	125	113	¹² (125 - 113)
(比較例) ビスコール 550P	127	<u>137</u> 、145	101	³⁶ (137 - 101)

(注) 吸熱ピーク温度のアンダーラインは最大ピーク

【0104】

【表2】

第2表 ワックスの分子量分布

ワックス	Mn	Mw	Mw/Mn	Mp
A	780	1280	1.64	1100
B	910	1410	1.55	1330
C	620	1050	1.69	980
D	570	1170	2.05	1030
E	630	1750	2.78	1670
〈比較例〉 F	540	830	1.54	600
〈比較例〉 G	510	850	1.67	610
〈比較例〉 H	470	1120	2.38	490
〈比較例〉 I	750	3200	4.27	2100

【0105】

【表3】

第3表 ワックスの物性

ワックス	針入度 10 ⁻¹ mm	密度 g/cm ³	熔融粘度 cp	軟化点 ℃	酸価 mgKOH/g
A	0.5	0.96	14	116	0.1
B	0.5	0.96	18	118	0.1
C	0.5	0.96	12	114	0.1
D	1.5	0.95	12	118	0.1
E	1	0.97	30	122	0.1
(比較例) F	1.5	0.94	8	108	0.1
(比較例) G	2	0.96	10	105	10.0
(比較例) H	2	0.95	15	120	0.1
(比較例) I	1	0.97	88	129	0.1

【0106】

【表4】

第4表 トナーのDSC特性

トナー	使用 ワックス	昇 温 時			降 温 時	
		立ち上がり 温度 (°C)	オンセット 温度 (°C)	吸熱ピーク 温度 (°C)	発熱ピーク 温度 (°C)	強度比 $\times 10^{-4}$
トナー 1	A	89	98	109	69	30.5
トナー 2	B	90	101	112	70	33.3
トナー 3	C	87	96	106	68	27.7
トナー 4	D	84	101	116	68	13.9
トナー 5	E	98	103	117	72	18.3
(比較例) トナー 6	F	<u>73</u>	76	100	64	47.8
(比較例) トナー 7	G	<u>71</u>	75	97	65	41.2
(比較例) トナー 8	H	<u>76</u>	101	115	67	<u>3.6</u>
(比較例) トナー 9	I	108	<u>114</u>	122	74	11.6
(比較例) トナー 10	なし	45	53	63	—	—
(比較例) トナー 14	550P	112	126	145	40	0.6

【0107】

【表5】

第5表 定着性評価

	トナー	ワックス	定 着		オフセット		
			定着開始温度 (温度低下10%以下)	濃度低下率 (%) (150℃の定着)	低温始点 (℃)	高温終点 (℃)	非オフセット領域
実施例1	1	A	120	3	115	205	90
実施例2	2	B	120	3	115	205	90
実施例3	3	C	120	2	115	200	85
実施例4	4	D	125	6	120	200	80
実施例5	5	E	130	7	120	200	80
比較例1	6	F	120	3	115	195	80
比較例2	7	G	120	3	115	185	70
比較例3	8	H	125	4	120	195	75
比較例4	9	I	135	8	130	200	70
比較例5	10	無	160	15	150	180	30
比較例6	14	低分子量ポリ プロピレン (550P)	150	10	140	190	50

【0108】

【表6】

第 6 表 保存性、現像性評価

	トナー	ワックス	保存性耐ブ ロッキング	現像性	
				画像濃度	かぶり
実施例 1	1	A	◎	1.38	◎
実施例 2	2	B	◎	1.38	◎
実施例 3	3	C	○	1.35	◎
実施例 4	4	D	○	1.32	○
実施例 5	5	E	◎	1.35	○
比較例 1	6	F	△	1.23	△
比較例 2	7	G	×	1.12	△
比較例 3	8	H	△	1.24	△
比較例 4	9	I	○	1.36	○
比較例 5	10	無	◎	1.37	○

◎：優
○：良
△：可
×：不可

実施例 6～10、比較例 7～12

トナー 1～トナー 10 及びトナー 14 の未定着画像 (10) を、図 15 に示す様な、加熱体 (1) に対向圧接し、かつフィルム (2) を介して転写材 (6) を該加熱体 (1) に密着させる加圧部材 (5) からなる外部定着機を用いて定着、オフセット試験を行った。定着フィルム (2) の材質として、ポリイミドフィルムに導電材を添加したフッ素樹脂の離型層を 10 μ m コートしたエンドレスフィルムを使用した。加圧ローラー (5) としては、シリコンゴムを使用し、ニップ 3.5mm、加熱体 (1) と加圧ローラー (5) との間の総圧 8Kg、プロセススピード 50mm/sec として試験を行った。

フィルム駆動は、駆動ローラー (3) と従動ローラー (4) による駆動とテンションにより行い、低熱容量線状である加熱体 (1) にパルス状にエネルギーを与え温調した。評価方法は実施例 1 と同様に行いその結果を第 7 表に記す。

【0109】第 5 乃至 7 表から知見されるごとく、ワックス A、B または C を含有するトナーは、アルキレンポリマー系ワックス D、または E を含有するトナーよりもさらに総合的に優れていた。

【0110】

【表 7】

第 7 表 定着性評価

	トナー	ワックス	定 着		オフセット		
			定着開始 温 度 (℃)	濃度低下率 (%)	低温始点 (℃)	高温終点 (℃)	非オフセ ット領域
実施例 1	1	A	130	2	120	215	95
実施例 2	2	B	130	2	120	215	95
実施例 3	3	C	130	2	120	210	90
実施例 4	4	D	135	6	125	205	80
実施例 5	5	E	135	5	125	205	80
比較例 7	6	F	130	3	120	200	80
比較例 8	7	G	130	3	120	190	70
比較例 9	8	H	135	5	125	200	75
比較例 10	9	I	140	8	135	205	70
比較例 11	10	無	155	12	150	180	30
比較例 12	14	550P	145	10	140	200	60

【0111】実施例 1.1

スチレン-ブチルアクリレート共重合体（共重合重量比=80:20；数平均分子量約10000） 100重量部

銅フタロシアニン（着色剤） 4重量部

4級有機アンモニウム塩（正荷電性制御剤） 1重量部

ワックスA 3重量部

【0112】上記材料を予備混合した後、実施例1と同様にして、重量平均粒径8 μ mのトナー11を得た。上記のトナー100重量部と、正帯電疎水性コロイダルシリカ微粉末1.0重量部とを混合（外添）して、トナー粒子面にシリカ微粉末を有するトナーを調製した。スチレンアクリル樹脂と、フッ素樹脂の混合樹脂をコートしたフェライトキャリア100重量部に対して、トナー10重量部混合して現像剤とした。トナー11のDSC測定結果を第7表に記す。

【0113】この現像剤を市販の電子写真複写機FC-2（キヤノン社製、図15に示す様な定着機構成）により評価した。環境温度7.5℃において、電源投入直後のファーストコピーでは、低温オフセットもなく、定着性（実施例1に準じた評価方法で、濃度低下率5%）も良好であった。

【0114】また、温度23.5℃ではがきを連続50枚とった後、52g/m²紙でコピーしても定着機の端部昇温によるオフセットも見られなかった。

【0115】温度32.5℃の環境で複写試験を行ったところ、常に鮮明な青色画像が得られ、最後までトナーを良好な状態で使い切ることができ融着も発生せず、クリーナー部でのブロッキングもなかった。途中で機内の温度を測定したところ、現像器付近が48℃でクリーナー付近が52℃であった。更に、カートリッジを温度40℃に2週間放置したものを、画像評価したところ、かぶりのない鮮明な青色画像が得られた。

【0116】実施例 1.2

スチレン-ブチルアクリレート共重合体（共重合重量比=82:18；数平均分子量約10000） 100重量部

磁性酸化鉄（平均粒径0.25 μ ） 60重量部

モノアゾクロム錯体（負荷電性制御剤） 1重量部

ワックスA 4重量部

【0117】上記材料を予備混合した後、実施例1と同様にして、重量平均粒径12 μ mの磁性トナー12を得た。この磁性トナー100重量部と、疎水性コロイダルシリカ微粉末0.4重量部とを混合（外添）し、磁性ト

ナー粒子表面にコロイダルシリカ微粉末を有するトナーを現像剤とした。DSCデータは第7表に示す。

【0118】この現像剤を、市販のレーザービームプリンター、レーザーショットB406（キヤノン社製、熱ロール定着機）の定着ローラーのクリーニングパッドを取り除いて試験を行った。

【0119】環境温度7.5℃でのファーストコピー試験でもオフセットもなく定着性（濃度低下率3%）も良好であった。

【0120】カートリッジを温度40℃に2週間放置したものを、32.5℃の環境で耐久試験を行ったところ、画像濃度1.35~1.40でかぶりのないトナー画像が得られ、融着の発生もなく、オフセットを発生する事もなく使い切りまでプリントアウトでき、加熱ローラー、加圧ローラーともに汚れは見られなかった。

【0121】実施例1.3

ポリエステル樹脂（ビスフェールA系ジオール・テレフタル酸・トリメリット酸縮合物）（モノマー混合重量比=50:45:5；数平均分子量約5000） 100重量部

磁性酸化鉄（平均粒径0.25μ） 80重量部

3,5-ジ-tert-ブチルサルチル酸クロム錯体 1重量部

*ワックスA 3重量部

【0122】上記材料を予備混合した後、実施例1と同様に、重量平均粒径8μmの磁性トナー13を得た。上記のこのトナー100重量部に対し疎水性コロイダルシリカ微粉末0.6重量部を外添し、トナー粒子表面にコロイダルシリカ微粉末を有するトナーを現像剤とした。DSCデータを、第8表に示す。

【0123】この現像剤を市販の電子写真複写機NP-8582（キヤノン社製、熱ロール定着）を用いて試験を行った。

【0124】温度15℃の環境で、十分に複写機が冷えた状態から、電源投入後、スタンバイ5分後よりA3（80g）の転写紙を200連続でコピーしたところ、オフセットを発生する事もなく、200枚目の定着性（濃度低下率8%）も良好であった。また、ベタ黒を連続で複写したところ、巻きつきは発生せず、爪跡も軽微なものであった。

【0125】32.5℃の環境で、20000枚の複写試験を行ったところ画像濃度1.38~1.40のかぶりのない画像が得られ融着等も発生する事がなかった。

【0126】

【表8】

第8表 トナーのDSC特性

トナー	使用 ワックス	昇 温 時			降 温 時	
		立ち上がり 温度(℃)	オンセット 温度(℃)	ピーク温度 (℃)	ピーク温度 (℃)	強度比 ×10 ⁻³
11	A	88	98	109	69	39.4
12	A	89	99	109	69	34.4
13	A	90	99	108	69	23.1

【0127】実施例1.4

トナー1を、市販の電子写真複写機NP-4835（キヤノン社製）を用いて評価を行った。環境温度7.5℃におけるファーストコピー試験では、オフセットもなく定着性（濃度低下率7%）も良好であった。

【0128】また、32.5℃の環境で、10000枚の耐久試験を行ったところ、画像濃度1.36~1.41でかぶりのない画像が得られ続けた。融着も発生する事もなく、定着ローラーのクリーニングウェットの汚れも非常に少なかった。またB5（80g/m²）の転写紙を200枚連続で取った後すぐにA3（52g/m²）の転写紙でコピーしたところ、端部昇温による高

温オフセットも発生しなかった。

【0129】

【発明の効果】本発明は、特定の炭化水素系ワックスをトナー中に含有させることによって、トナーに好ましい熱特性を与える事ができるので、次の様な優れた効果を発揮するものである。

【0130】本発明は、低温時の定着性、耐オフセット性に優れたトナー及び加熱定着方法を提供し得る。

【0131】本発明は、高温時の耐オフセット性に優れたトナー及び加熱定着方法を提供し得る。

【0132】本発明は、耐ブロッキング性に優れ、長期間放置しても現像性が劣化しないトナーを提供し得る。

【0133】本発明は、複写機またはプリンターのごとき機械本体の昇温に対する耐久性に優れたトナーを提供し得る。

【0134】本発明は、上記の効果を矛盾することなく合い成り立たせるトナーを提供し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のトナー1の昇温時のDSC曲線を示す図である。

【図2】本発明のトナー1の降温時のDSC曲線を示す図である。

【図3】昇温時のDSC曲線の吸熱ピーク部分を示す図である。

【図4】昇温時のDSC曲線の吸熱ピーク部分を示す図である。

【図5】昇温時のDSC曲線の吸熱ピーク部分を示す図である。

【図6】昇温時のDSC曲線の吸熱ピーク部分を示す図である。

【図7】降温時のDSC曲線の発熱ピーク部分を示す図である。

【図8】降温時のDSC曲線の発熱ピーク部分を示す図である。

【図9】降温時のDSC曲線の発熱ピーク部分を示す図である。

*【図10】降温時のDSC曲線の発熱ピーク部分を示す図である。

【図11】本発明に係るワックスAの昇温時におけるDSC曲線を示す図である。

【図12】本発明に係るワックスAの降温時におけるDSC曲線を示す図である。

【図13】ワックスF（比較例）の昇温時におけるDSC曲線を示す図である。

【図14】ワックスF（比較例）の降温時におけるDSC曲線を示す図である。

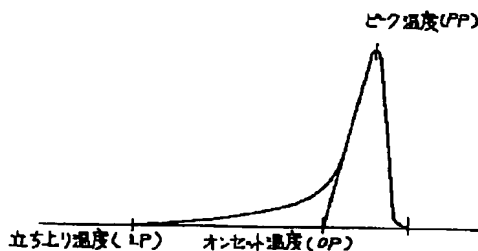
【図15】本発明の加熱定着方法を実施するための定着装置の一具体例を示す概略的説明図である。

【符号の説明】

- 1 加熱体
- 2 定着フィルム
- 3 駆動ローラー
- 4 従動ローラー
- 5 加圧ローラー
- 6 転写材
- 7 トナー
- 8 入口ガイド
- 9 抵抗材料
- 10 アルミナ基板
- 11 検出素子

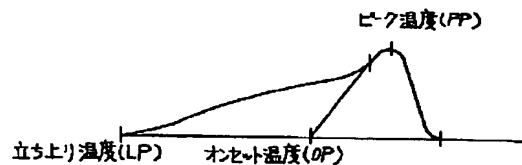
【図3】

吸熱ピークパターン



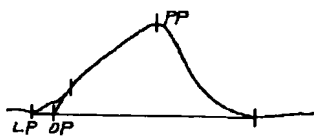
【図4】

吸熱ピークパターン



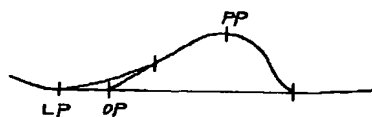
【図5】

吸熱ピークパターン



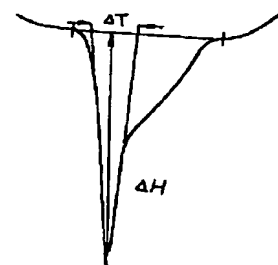
【図6】

吸熱ピークパターン

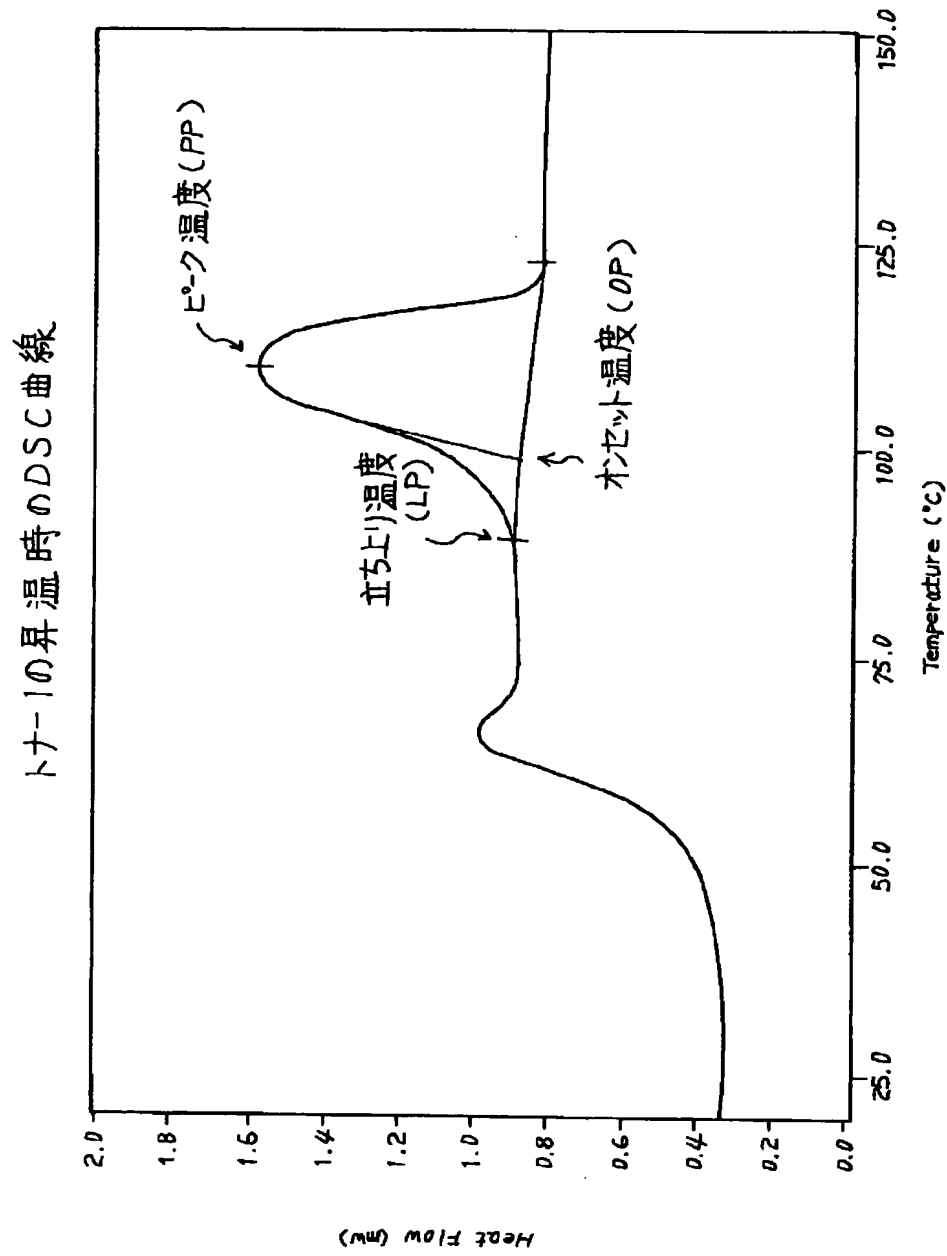


【図8】

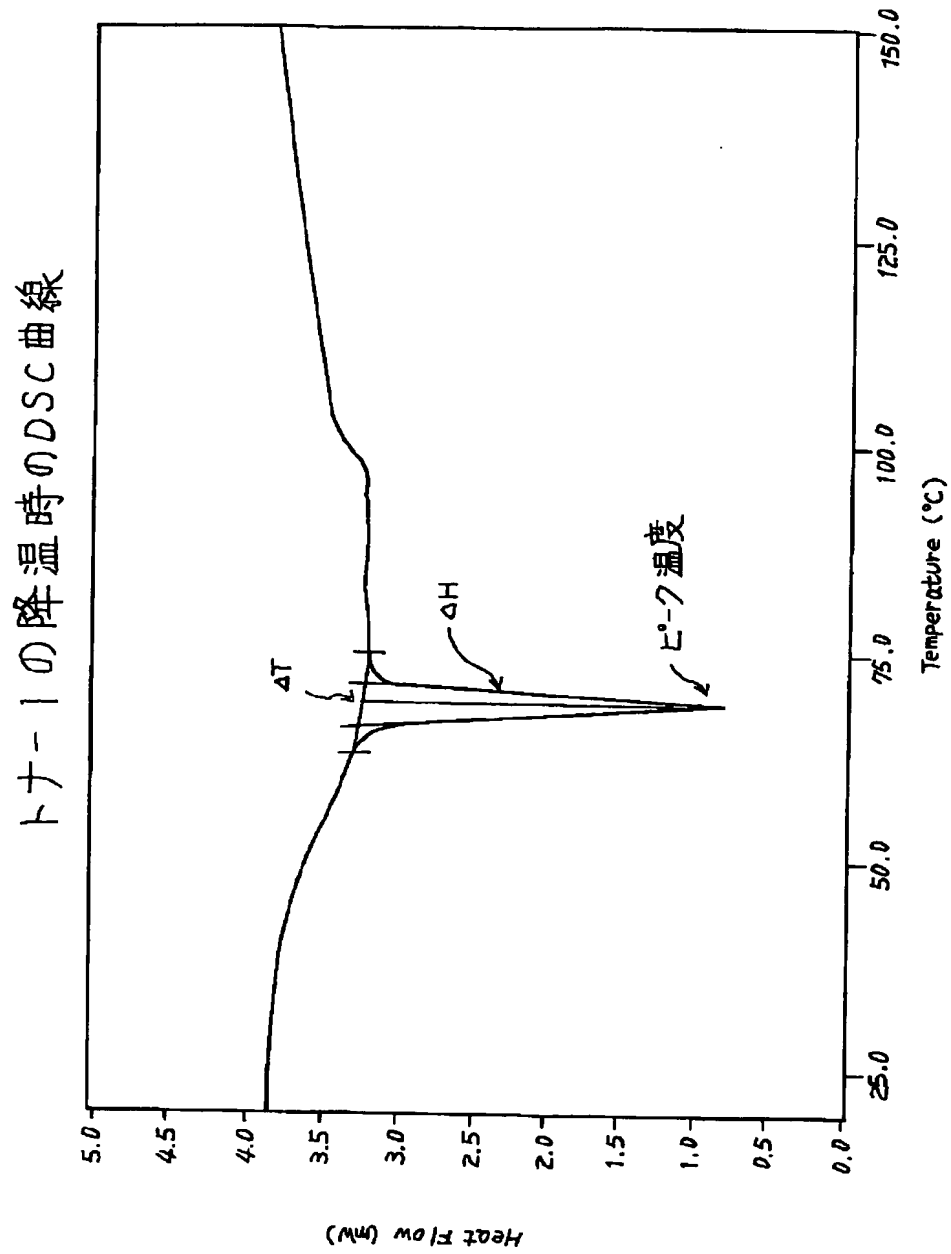
発熱ピークのピーク強度比



【図1】

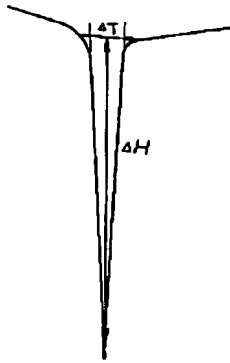


【図2】



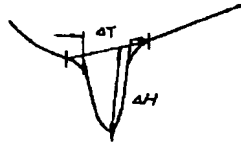
【図7】

発熱ピークのピーク強度比



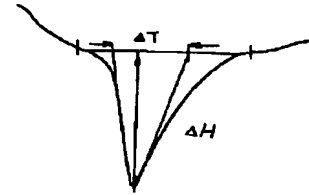
【図9】

発熱ピークのピーク強度比

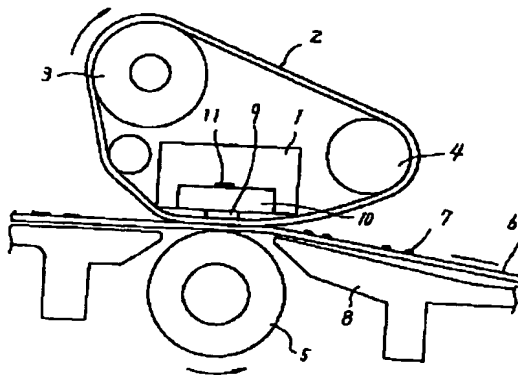


【図10】

発熱ピークのピーク強度比

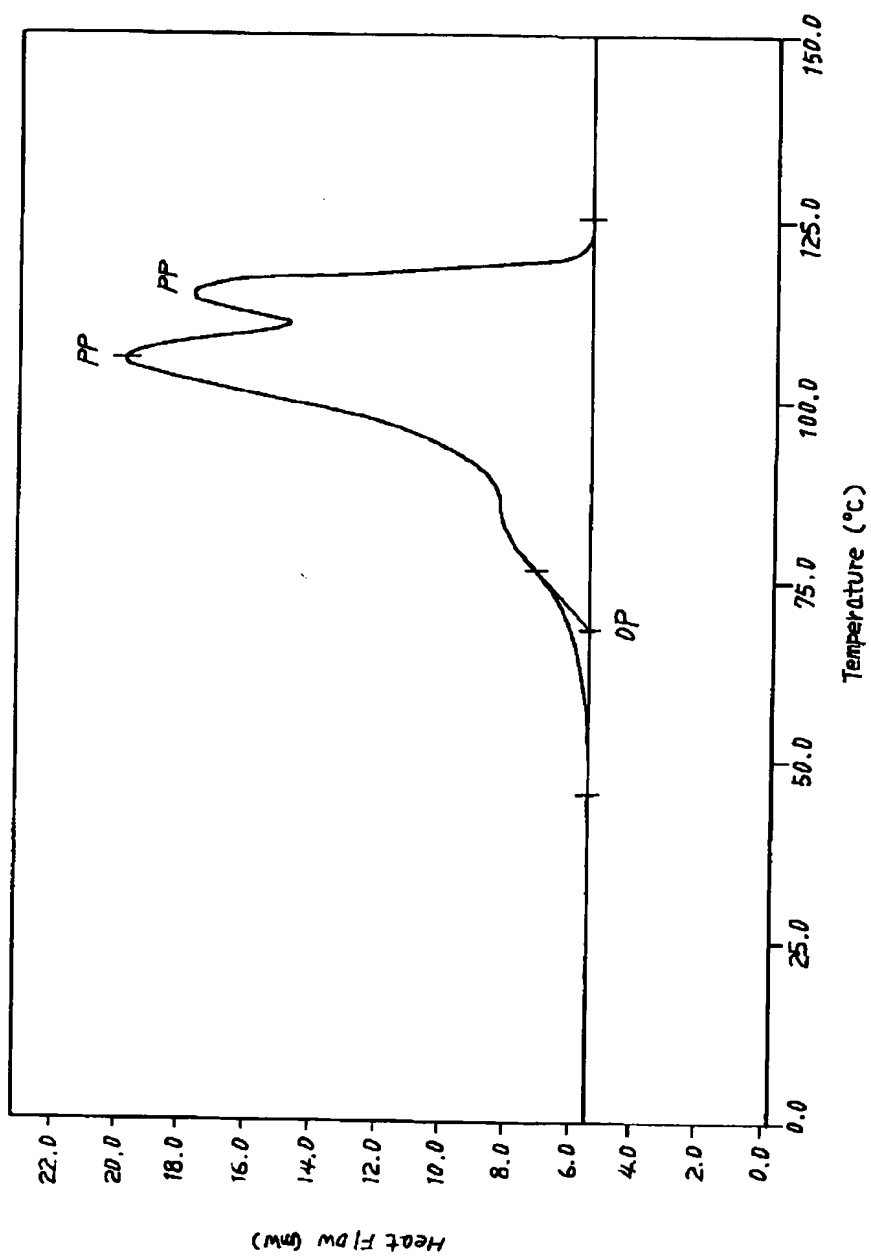


【図15】



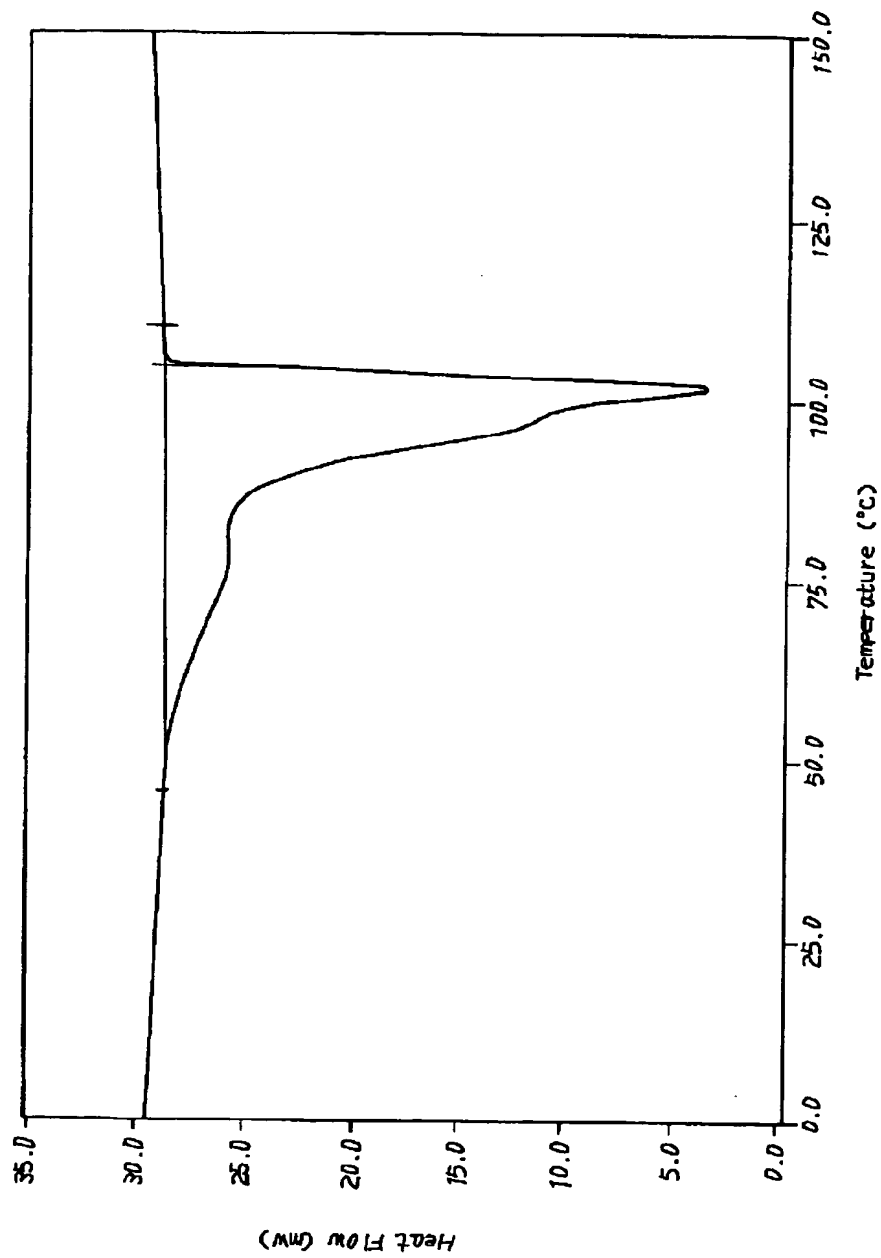
【図11】

フックスA(本発明)の昇温時のDSC曲線



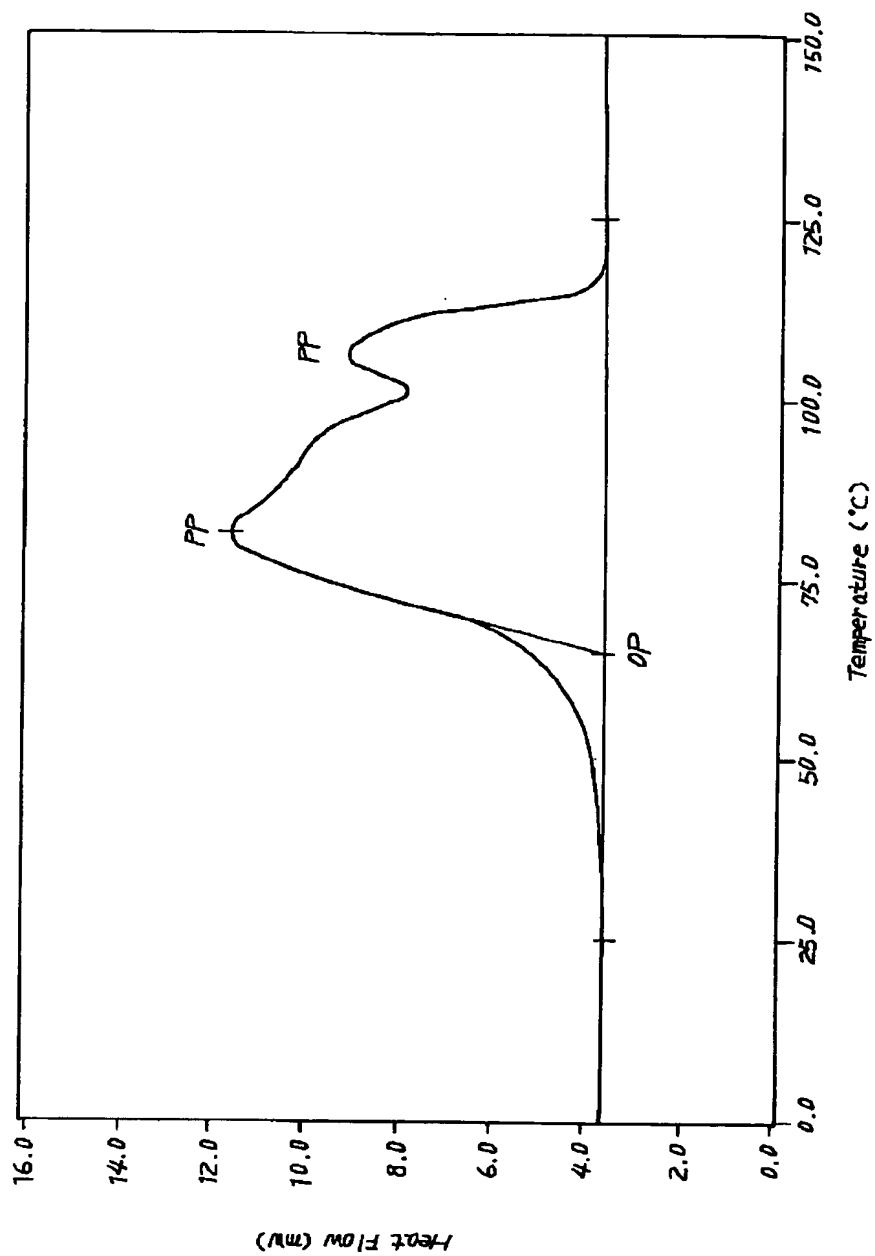
【図12】

フックスA(本発明)の降温時のDSC曲線

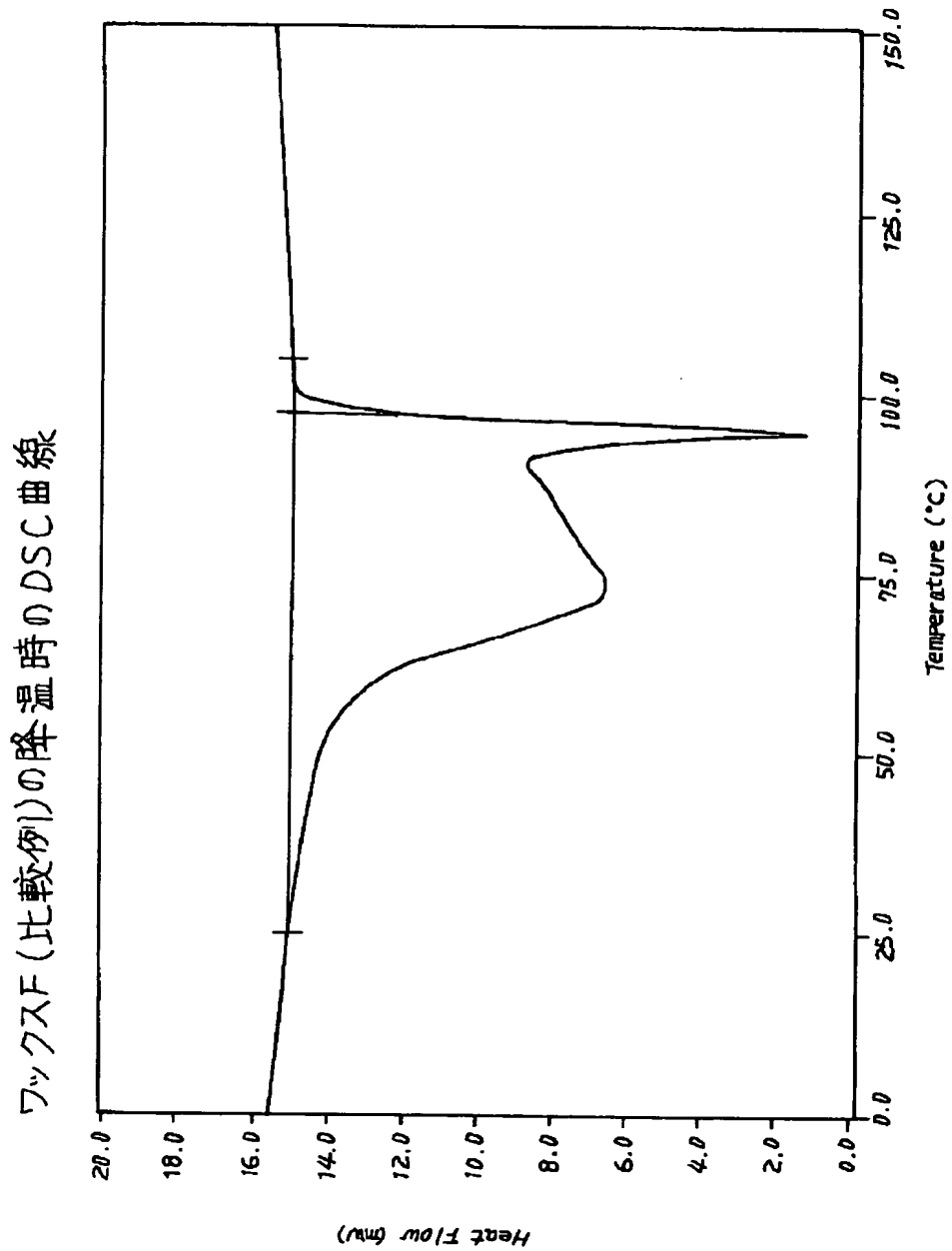


【図13】

フックスF(比較例)の昇温時のDSC曲線



【図14】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

G 0 3 G 15/20

識別記号

1 0 9

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 藤原 雅次
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キャノ
ン株式会社内

(72) 発明者 小沼 努
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キャノ
ン株式会社内